

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-319953
(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl.

B01D 53/36
B01D 53/36
B01D 53/34
F01N 3/22
F01N 3/22

(21)Application number : 05-113332

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 14.05.1993

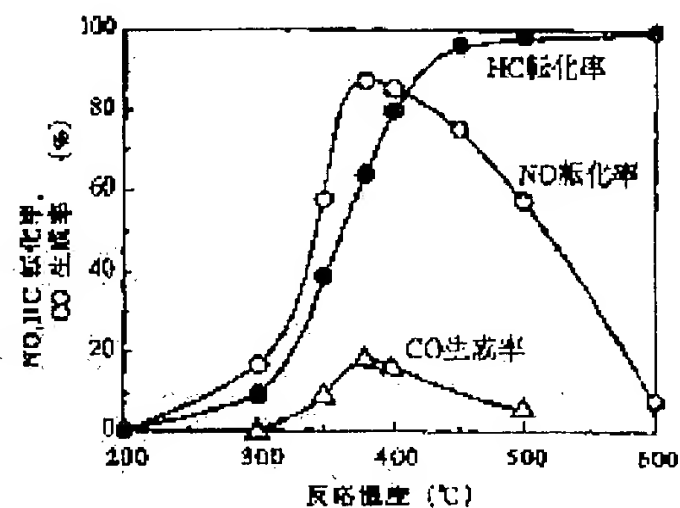
(72)Inventor : TATE TAKAHIRO
SAITO YOSHIO
KURODA OSAMU
YAMASHITA HISAO
MIYADERA HIROSHI

(54) PURIFICATION OF NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst and its reaction control method and system for reducing and purifying the nitrogen oxide in oxygen-containing combustion exhaust gas by using a hydrocarbon.

CONSTITUTION: The purification is effected by causing an incomplete combustion of hydrocarbon with oxygen on the catalyst and allowing reaction between the incomplete combustion product and nitrogen oxide. By controlling the reaction conditions so that the amount of CO produced on the catalyst layer reaches a predetermined or higher concn., the catalyst can be used in the optimum conditions. The result from a reaction made between C₃H₈ and NO in the presence of 10% oxygen using CO-carrying mordenite catalyst shows that a high NO conversion ratio can be obtained under the conditions of a high CO yield rate. This method is effective in the purification of the nitrogen oxide in the exhaust gas emitted from diesel engine, lean burn gasoline engine, etc., to which the conventional denitration catalyst, catalytic converter rhodium, etc., are not applicable.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-319953

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	1 0 1 Z			
	Z A B			
53/34	1 2 9 B			
F 0 1 N 3/22	Z A B			
	3 0 1 G			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-113332
(22)出願日 平成5年(1993)5月14日

(71)出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(72)発明者 館 隆広
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 斉藤 美穂
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 黒田 修
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(74)代理人 弁理士 富田 和子
最終頁に続く

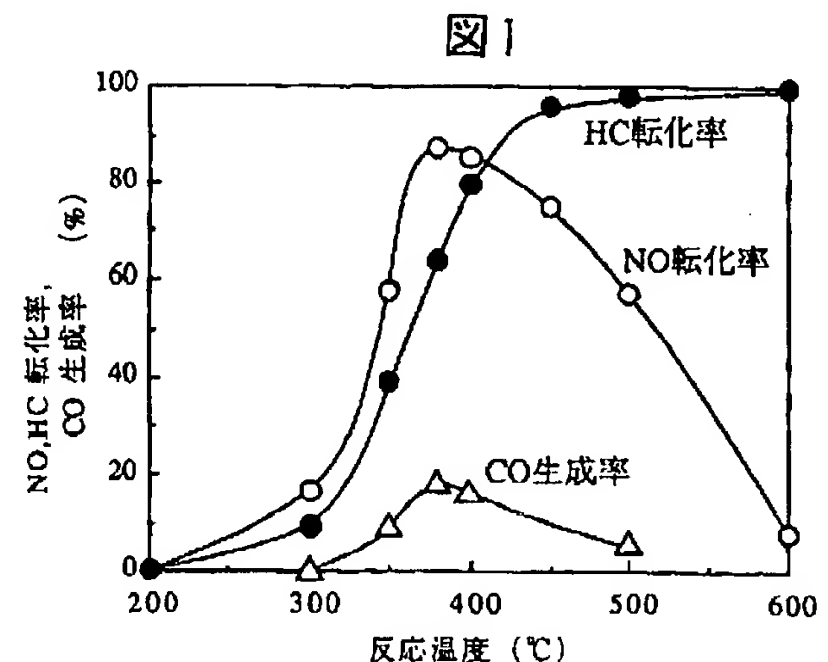
(54)【発明の名称】 窒素酸化物浄化法

(57)【要約】

【目的】 酸素を含有する燃焼排気ガス中の窒素酸化物を炭化水素を用いて還元浄化するための触媒と反応制御法、およびシステムを提供する。

【構成】 触媒上で炭化水素を酸素により不完全燃焼させるとともに、該不完全燃焼生成物と窒素酸化物とを反応させることによって浄化する。触媒層でのCOの生成量が設定濃度以上になるように反応条件を制御することで、触媒を最適条件で使うことができる。図1はCO担持モルデナイト触媒を用い、10%の酸素共存下でC₃H₈とNOを反応させた結果を示したものである。CO生成率の高い条件下において、高いNO転化率が得られる。

【効果】 従来の脱硝触媒や三元触媒などが適用できない、ディーゼルエンジンやリーンバーンガソリンエンジン等の排気ガス中の窒素酸化物の浄化に効果がある。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも炭化水素と酸素と窒素酸化物とを含有する排気ガス中の、窒素酸化物を浄化する窒素酸化物浄化方法において、

炭化水素を還元剤として窒素酸化物を還元する反応について触媒能を有するNO_x浄化触媒に、上記排気ガスを接触させるとともに、

該NO_x浄化触媒による処理前と処理後との間における一酸化炭素生成率が、予め設定された基準値以上となるように、

該NO_x浄化触媒による処理前における上記排気ガス中の炭化水素の濃度と、該NO_x浄化触媒による処理前における上記排気ガス中の炭化水素の組成と、該NO_x浄化触媒による処理前における上記排気ガス中の酸素濃度と、上記NO_x浄化触媒の温度と、のうち少なくとも一つについて変化させる制御を行うこと、

を特徴とする窒素酸化物浄化方法。

【請求項2】少なくとも炭化水素と酸素と窒素酸化物とを含有する排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置において、

炭化水素を還元剤として窒素酸化物を還元する反応に対して触媒能を有するNO_x浄化触媒を格納し、浄化対象となる排気ガスの流路中に設置されたNO_x浄化触媒層と、

上記NO_x浄化触媒による処理前と処理後の間におけるCOの生成率を求めるCO生成率検出手段と、

上記NO_x浄化触媒の温度を制御する温度調整手段と、
上記NO_x浄化触媒による処理前の排気ガス中の酸素濃度を調整する酸素濃度調整手段と、上記NO_x浄化触媒による処理前の排気ガス中の炭化水素の濃度を調整する炭化水素濃度調整手段と、上記NO_x浄化触媒による処理前の排気ガス中の炭化水素の組成を調整する炭化水素組成調整手段と、のなかから選ばれた、すくなくとも一つと、

予め設定された基準値を備え、上記CO生成率が該基準値以上となるように、上記温度調整手段と、上記酸素濃度調整手段と、上記炭化水素濃度調整手段と、上記炭化水素組成調整手段とから上記選ばれたもののうちの少なくとも一つを、制御する制御手段と、

を有することを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項3】上記NO_x浄化触媒により処理された後の排気ガスに含まれている、炭化水素および／またはCOの濃度を低減させる炭素化合物除去手段を備えたこと、を特徴とする請求項2記載の排気ガス浄化装置。

【請求項4】上記温度調整手段は、上記NO_x浄化触媒により処理される前の排気ガス中に空気を導入する手段を含んで構成されること、

を特徴とする請求項2記載の排気ガス浄化装置。

【請求項5】上記炭化水素濃度調整手段は、上記NO_x浄化触媒により処理される前の排気ガス中に炭化水素を

2

導入する手段を含んで構成されること、

を特徴とする請求項2記載の排気ガス浄化装置。

【請求項6】上記酸素濃度制御手段は、上記NO_x浄化触媒により処理される前の排気ガス中に空気を導入する手段を含んで構成されること、

を特徴とする請求項2記載の排気ガス浄化装置。

【請求項7】内燃機関と、

上記内燃機関に、所望の空燃比の混合気を供給する混合気供給手段と、

10 上記内燃機関から排出される排気ガスが流される排気ガス流路と、

上記排気ガス流路中に配置された、炭化水素を還元剤として酸素の共存下で窒素酸化物を還元する反応に対して触媒能を有するNO_x浄化触媒と、

上記NO_x浄化触媒による処理前と処理後との間におけるCO生成率を求めるCO生成率検出手段と、

予め設定された基準値を備え、上記CO生成率が該基準値以上となるように、上記混合気供給手段を制御し、上記内燃機関に供給する混合気の実燃比を変化させる制御手段と、

20 有することを特徴とするエンジンシステム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は各種排気ガス中に含有される窒素酸化物を除去する排気ガス浄化装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車やコージェネレーションシステム等の内燃機関の増加に伴い、大気汚染の進行が深刻な問題となりつつある。なかでも窒素酸化物（NO_x）は酸性雨や光化学スモッグの要因ともなっており、その発生量のさらなる低減および除去が強く望まれている。

【0003】従来から用いられている燃焼排気ガス中のNO_x除去法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

【0004】（1）アンモニアを還元剤として、酸化チタン系触媒上でNO_xを選択的に接触還元する方法。例えば特公昭52-22839号などに代表される脱硝方法である。該方法は、ボイラーやガスタービンの排気ガス浄化に用いられている。

【0005】（2）排気ガス中の一酸化炭素あるいは炭化水素を還元剤として、貴金属系三元触媒上で、NO_xの接触還元する方法。該方法は、ガソリン自動車の排気ガス浄化に広く用いられている。

【0006】これらの従来技術は既に広く用いられているが、適用が困難な内燃機関も多い。特に多量の酸素の共存下で、有毒な還元剤を用いることなく窒素酸化物を除去する方法は未だ実用化されていない。

50 【0007】例えば上記（1）の方法は、アンモニアタ

3

ンクの設置が必要であるため、自動車等のような移動体に対しては適用が困難である。またアンモニアは刺激臭を有する毒性ガスであるのみならず、可燃性ガスでもあるため、民生用機器に適用する場合には安全性に問題がある。上記(2)の方法は酸素が多量に存在する状況においては機能しない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】近年これらの課題を解決するため、炭化水素やカーボンパティキュレート等の有機化合物を還元剤として、 NO_x を還元浄化する触媒の研究開発が行なわれている。例えば特開平2-149317に代表される金属イオン交換モルデナイトや特開昭63-100919に代表されるCu含有触媒、あるいは金属酸化物、貴金属担持触媒が提案されている。

【0009】しかしこれらの反応は、未だその反応機構が完全には解明されていないため、触媒の適用条件や反応の制御方法が確立されていなかった。また、反応制御のよりどころとなる化学反応式も決定されていない。

【0010】本発明の目的は、多量の酸素を含む燃焼排気ガス中の窒素酸化物を、炭化水素を還元剤として触媒上で浄化するための最適な反応制御法、および該制御方法を用いた排気ガス浄化システムを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本願発明者はこれまで、窒素酸化物に比べ酸素が過剰に存在するような条件下において、炭化水素を還元剤として、該窒素酸化物を浄化する反応の研究を行ってきた。

【0012】その結果、これまで研究の対象としてきた触媒(注：言うまでもなく、炭化水素を還元剤とした NO_x 浄化反応に活性を呈する触媒である。例えば、各種の遷移金属酸化物、結晶性アルミノケイ酸塩、貴金属等を主成分とする触媒)のうち、炭化水素の不完全燃焼活性を有する化合物が、該 NO_x 浄化反応の触媒として適することを見出した。また、これらの触媒の NO_x 浄化反応に対する活性は、炭化水素の不完全燃焼が実際に生じている状況において高くなっていることを見出した。さらには、炭化水素の不完全燃焼活性を有する触媒でありさえすれば、(触媒自身の材料や成分組成にほとんど関係なく)同様の傾向が見られるということを見出した。

【0013】すなわち、炭化水素が完全燃焼して H_2O と CO_2 とに100%転化する条件下では窒素酸化物の浄化活性は極めて低く、逆に、不完全燃焼する条件下においては高い活性が得られることを見出し本発明に至った。さらに詳細な反応解析の結果、上記触媒が高い NO_x 除去活性を示す条件下においては、不完全燃焼生成物である一酸化炭素(CO)の生成率が高くなっていることを見出した。なお、本明細書中、COの生成率とは、後述の数3によって定義されるものを言う。

4

【0014】以上のことから、本発明の窒素酸化物浄化反応の制御方法においては、炭化水素が不完全燃焼し、かつ、一酸化炭素の生成率が高くなるように、各種反応条件を制御することによって、高い活性を得た。なお、上述したとおり本発明の反応制御は、触媒の材料や組成に依存するものではない。炭化水素の不完全燃焼活性を備えた触媒については、基本的に同様の反応制御を適用することができる。

【0015】なお、本明細書中“燃焼”とは、 NO_x 浄化用の触媒上において生じている、酸素との結合反応を指す。また、“炭化水素の不完全燃焼活性を有する”とは、炭化水素を、水と炭酸ガスとに到るまで燃焼させることができず、なんらかの反応中間体ができたと時点で触媒上における燃焼反応が停止してしまうことや、CO等の副生成物が多量に生じてしまうことを意味する。

【0016】本発明の適用対象となる NO_x 浄化用の触媒(以下“ NO_x 浄化触媒”と言う場合がある。)としては、例えば、Pt, Pd, Rh, Ruなどの貴金属や、Co, Ni, Fe, Cu等の金属の酸化物を Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 等の担体に担持した触媒、Cu, Co, Fe, Ce等の金属をアルミノケイ酸塩にイオン交換担持した触媒、あるいは Al_2O_3 , TiO_2 等の遷移金属酸化物を主成分とする触媒等が挙げられる。一般に、 NO_x に対して酸素が過剰に存在する条件下において、炭化水素を還元剤として NO_x を還元浄化できる触媒であればどのような化合物であっても適用可能である(注：後述するとおり、炭化水素の不完全燃焼活性については、酸素濃度等を制御することによって、ある程度外部から制御することができる。))。

【0017】該触媒の形状は、用途によってペレット状、板状、ハニカム状など種々の形態のものを用いることができる。ハニカム状触媒は、コーゼライトハニカムに触媒成分をスラリーコーティングする方法によって、あるいは、触媒成分を押出し成形する方法によって製造することができる。また、これらの方法と含浸法を組み合わせることも可能である。この場合、触媒成分のハニカム基材への含浸や、スラリーコーティングの順序、回数を変えて製造することも可能である。このようにして造った、ハニカム状触媒は種々の用途に適用できる。

【0018】上記本発明の反応制御が効果を発揮するのは、以下のような原理によるものと推測される。

【0019】炭化水素が NO_x 浄化触媒上で不完全燃焼すると、 NO_x 還元能を有するなんらかの吸着種が該 NO_x 浄化触媒上に多量に存在することとなる。従って、該不完全燃焼状態においては NO_x 浄化反応が高い活性を示す。

【0020】これに対し、該 NO_x 浄化触媒上で炭化水素が完全燃焼する条件下では、該吸着種が NO_x と反応することなく即座に分解してしまうため、高い窒素酸化

5

物浄化活性を得ることはできない。また、 NO_x 浄化触媒上で炭化水素の燃焼が全く起こらない場合も、該触媒上に該吸着種が生成しないため高い活性を得ることはできない。

【0021】上記の NO_x 還元能を有する吸着種の詳細については現状では明らかではないが、不完全燃焼により生じたある種の含酸素炭化水素、あるいは、酸素と窒素を含有する炭化水素と推測される。

【0022】上記本発明に基づいた反応制御を実際に行うには、 NO_x 浄化触媒による処理前と処理後との間における一酸化炭素生成率を求め、該検出値ができるだけ大きくなるようにすればよい。そのためには、例えば、以下に記載する①から④に示すような方法を適用することができる。下記方法のうち触媒の用途や適用条件に応じて最も適当な方法を選んで用いればよい。また複数の方法を併用しても構わない。実際には、一酸化炭素の生成率を必ずしも最大にする必要はなく、必要とされる NO_x 除去能力を得るに十分な基準値を設け、該基準値よりも CO 生成率が高くなるような制御を行えば足りると思われる。

【0023】①排気ガス中の酸素濃度の制御
排気ガス中の酸素濃度を増加させることにより、炭化水素が燃焼しやすい状況にすることができる。また逆に、酸素濃度を減少させることで、炭化水素の不完全燃焼が生じやすい状況にすることができる。従って、酸素濃度を調整することによって、 CO 生成率を制御できる。排気ガス中の酸素濃度を増加させるには、排気ガス中に酸素や空気を添加することにより可能である。また、酸素濃度を減少させるには酸素吸着剤を用いたり、圧力スイング吸着法による酸素除去や、燃焼触媒等による排気ガスの再燃焼、燃焼器への排気ガスの再循環による酸素除去等の方法を用いることができる。本発明を内燃機関から排出される排気ガスの浄化に適用する場合には、内燃機関に供給する混合気の空燃比を調整することによっても可能である。

【0024】②排気ガス中の炭化水素濃度の制御
排気ガス中の炭化水素濃度を減少させることにより、炭化水素が燃焼しやすい状況にすることができる。また逆に、炭化水素濃度を増加させれば、炭化水素の不完全燃焼が生じやすい状況にすることができる。従って、排気ガス中の炭化水素濃度を制御することによって CO 生成率を制御できる。排気ガス中の炭化水素濃度を増加させるには、外部から炭化水素（例えば、燃料の一部やその蒸気）を排気ガス中に添加すればよい。また、炭化水素の濃度を減少させるには、炭化水素吸着剤（例えば、ゼオライト、モルデナイト等）を用いて、排気ガス中の炭化水素を吸着することにより可能である。あるいは、燃焼触媒等を用いて排気ガスを再燃焼させてもよい。本発明を内燃機関から排出される排気ガスの浄化に適用する場合には、内燃機関に供給する混合気の空燃比を調整す

6

ることによっても可能である。

【0025】③排気ガス中の炭化水素組成の制御
排気ガス中には一般に種々の炭化水素が含まれており、その組成によって炭化水素全体としての燃焼し易さは変化する。従って、酸化され易い炭化水素の成分の組成比を増やせば、炭化水素全体としては燃焼しやすくなる。また逆に酸化され易い炭化水素成分の組成比を減らせば、炭化水素全体としては不完全燃焼しやすくなる。従って、排気ガス中の炭化水素の組成を制御することによって CO 生成率を制御できる。但し、その時の条件ではほとんど燃焼しないような炭化水素の成分組成比を高くすると、単なる非燃焼状態となってしまうため注意を要する。

【0026】④触媒温度の制御

触媒の触媒能は、一般に、反応温度によって大きく変化する。反応温度が十分高い場合は、炭化水素は完全燃焼して、 CO_2 と H_2O になってしまう。一方、反応温度が低すぎる場合は全く燃焼しない。従って、排気ガスあるいは NO_x 浄化触媒の温度が上記場合の中間的な範囲内に保たれるように制御することによって、不完全燃焼を実現し CO 生成率を制御できる。

【0027】本発明の窒素酸化物浄化法では窒素酸化物の浄化後の排気ガスに未反応の炭化水素や触媒上等で副生する一酸化炭素が含まれる可能性がある。そのため、上記 NO_x 浄化触媒の後流側にこれら炭化水素等を浄化する炭素化合物除去手段を別途設けることが望ましい。該炭素化合物除去手段としては、例えば、燃焼触媒やサーマルリアクタを設けて、炭化水素や一酸化炭素を燃焼浄化してもよい。あるいは、吸着剤、吸収剤を用いて炭化水素等を捕集してもよい。なお、燃焼触媒を用いる場合には、触媒に白金、パラジウム等の貴金属担持触媒を用いることが可能であり、通常のカソリンエンジン車の排気ガス浄化用三元触媒をそのまま燃焼触媒として用いることも可能である。

【0028】本発明に用いる炭化水素には、実際の使用条件下において NO_x 浄化触媒が取りうる温度範囲において燃焼反応が生じるものであれよい。例えば、排気ガス中に含有される各種の炭化水素類、アルコール、ケトン、エーテル、カーボンパティキュレート等を用いることができる。また、前記の条件を満足する炭化水素を外部より添加して、 NO_x 浄化触媒による処理前にあらかじめ排気ガス中に含有させておいてもよい。前記炭化水素の含有量は、排気ガス中の窒素酸化物に対して炭化水素中の炭素がモル比で0.1以上であることが好ましい。0.1未満では触媒上での反応に関与する炭化水素の量が少なすぎるため、本発明の方法により触媒反応の最適作動条件に制御しても高い NO_x 除去性能は得られない。

【0029】また排気ガス中の酸素は、前述の排気ガス中の炭化水素の少なくとも一部が燃焼するに必要な量が

10

20

30

40

50

7

含まれている必要がある。内燃機関の排気ガス浄化に本発明の方法を用いる場合には、排気ガス中に酸素が0.5%程度以上含まれていることが望ましい。酸素非共存下では高いNO_x除去性能は得られない。但し、酸素濃度の該限界値は、排気ガス中の炭化水素の濃度との関係で相対的に定まるものである。従って、本発明は、酸素濃度が0.5%以上の場合にのみ限定されるものではない。

【0030】炭化水素の燃焼に関する触媒能が高くて、酸素濃度等を制御することによって、不完全燃焼を生じさせることは可能である。従って、炭化水素の燃焼反応に対する触媒能の高い触媒に対しても、(NO_x浄化反応に対する触媒能を有してさえいれば)本発明を適用することが可能である。しかし、そのような触媒を用いた場合には、酸素濃度等の制御を厳密に行わなければならないため、実際の内燃機関に適用する場合には好ましくはない。

【0031】本発明の制御を適用した排気ガス浄化装置は、種々の用途に用いることができる。例えば、排気ガス中の酸素濃度が高く従来技術(例えば、三元触媒)では対応できなかったディーゼルエンジンや希薄燃焼ガソリンエンジンにも適用することができる。

【0032】

【作用】本反応の反応機構に関しては未だ明らかではない。しかし、排気ガス中に炭化水素と酸素が共存し、炭化水素が酸素により不完全燃焼しなければ高い窒素酸化物浄化活性は得られないことから、触媒上で炭化水素が不完全燃焼する過程で含酸素炭化水素あるいは酸素と窒素を含有する炭化水素が吸着種として生成し、NO_xの窒素への還元に関与するものと考えられる。そして、この吸着種の生成過程において一酸化炭素が副生するもの

8

と考えられる。

【0033】従って、一酸化炭素の生成率ができるだけ高くなるように制御してやれば(実際には、予め決められた基準値を越えるように制御してやれば)、結果的に、窒素酸化物浄化反応の活性を高めるような制御を行うことができる。窒素酸化物(NO_x)あるいは、窒素ガス(N₂)の濃度等を監視することによっても、同様の制御を行うことはできる。しかし、実際の内燃機関等に窒素酸化物等の濃度を監視する装置を取り付けることは困難である。また、排気ガスには、大量の窒素ガスが含まれていることから、その検出感度を高めなければならない。それにたいし、本発明のように一酸化炭素の濃度を監視することは比較的容易であるため、実用上の効果が大きい。

【0034】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。

【0035】【実施例1】ゼオライトの一種であるモルデナイトに所定量の硝酸コバルトを加え、さらに蒸留水を加えたペーストを15分間混練した後120℃で乾燥した。その後500℃で2時間焼成し、Co₃O₄に換算して5重量%のCoを担持したモルデナイト触媒粉末を得た。この触媒粉末を加圧成型機により直径40mm、高さ5mmの円盤状に加圧成形した。得られたペレットは破碎して10~20メッシュ(粒径0.85~1.7mm)の粒状に整粒し、触媒1とした。

【0036】触媒1を3cm³、直径20mm、長さ800mmの石英ガラス製反応管の中央部に充填し、表1に示す条件でNOの除去反応を行なった。

【0037】

【表1】

NO除去反応試験条件(表1)

反応ガス組成	
NO	1000ppm
C ₃ H ₈	1000ppm
O ₂	5%
H ₂ O	10%
N ₂	残部
空間速度	20000/h
反応温度	200~600℃

【0038】NO転化率は、反応管の入口及び出口のNO、NO₂濃度を化学発光式NO_x分析計で測定し、次式に従って算出した。

【0039】

【数 1】

数 1

$$\text{NO転化率 (\%)} = \left(\frac{\text{入口ガス中のNO濃度} - \text{出口ガス中のNOおよびNO}_2 \text{濃度}}{\text{入口ガス中のNO濃度}} \right) \times 100$$

【0040】また反応ガス中の炭化水素の燃焼活性は、数2より求めた炭化水素のCO₂への転化率（以下“HC転化率”と記す）により評価した。該HC転化率の算出の基となるデータは、反応管の入口及び出口のガスを

数2

$$\text{HC転化率 (\%)} = \left(\frac{\text{出口ガスにCO}_2 \text{として含まれる炭素の濃度} - \text{入口ガスにCO}_2 \text{として含まれる炭素の濃度}}{\text{入口ガスに炭化水素として含まれている炭素の濃度}} \right) \times 100$$

【0042】また反応管の出口ガス中の一酸化炭素(CO)濃度を赤外吸収式のCO分析計を用いて分析し、次式よりCO生成率を得た。

数3

$$\text{CO生成率 (\%)} = \left(\frac{\text{出口ガスにCOとして含まれる炭素の濃度} - \text{入口ガスにCOとして含まれる炭素の濃度}}{\text{入口ガスに炭化水素として含まれる炭素の濃度}} \right) \times 100$$

【0044】なお、ここで言う“炭素の濃度”とは、ある物質の濃度に、当該物質1分子に含まれている炭素原子の個数を積算したものである。例えば、C₃H₈の濃度が1000ppmである場合には、炭素濃度は3000ppmとなる。本明細書中、NO転化率、HC転化率、CO生成率と言った場合、上記数1、数2、数3において定義されているものを言う。また、“入口ガス”とは、NO_x浄化触媒（実施例1においては触媒1）による処理前のガスを、“出口ガス”とは、NO_x浄化触媒による処理後のガスを指す。但し、上記数1、数2、数3と実質的に同一な意味を有する式を用いても構わない。

【0045】NO除去反応試験を行なった結果を図1に

赤外吸収式の炭化水素(HC)分析計、CO₂分析計を用いて分析して得た。

【0041】

【数2】

【0043】

【数3】

示す。C₃H₈が完全燃焼する（つまり、HC転化率100%）600℃以上の温度域、及び全く燃焼しない（つまり、HC転化率0%）200℃以下の温度域ではNO転化率が低い。それらの中間の温度域であるC₃H₈が不完全燃焼する条件下で、しかもCO生成率が高い場合にNO除去活性も高くなることを確認した。

【0046】〔比較例1〕実施例1において反応ガス中の酸素を遮断して同様の活性評価試験を行った。結果を表2に示す。酸素を遮断した条件下では、C₃H₈が（触媒上において）燃焼しないため高い活性は得られないことを確認した。

【0047】

【表2】

N O 除去反応試験結果 (表 2)

反 応 温 度	N O 転 化 率 (%)	C , H , 転 化 率 (%)
2 0 0	0	0
3 0 0	0	0
4 0 0	0	0
5 0 0	5	0
6 0 0	1	0

【0048】 [実施例2] 実施例1においてCO生成率15%に相当する出口ガス中のCO濃度である、450ppmをCO濃度設定値に定め、該設定値(450ppm)以上のCOが生成するように反応温度を制御した結果、反応温度370~400℃でNO転化率85%以上が得られた。

【0049】 [実施例3] 10~20メッシュの粒状に

整粒した Al_2O_3 を触媒3とした。

【0050】 実施例1において触媒1を触媒3に代え、他の条件は同様にしてNO除去反応試験を行なった結果を表3に示す。また、該表3の内容をグラフ化したものを図2に示す。

20 【0051】

【表3】

N O 除去反応試験結果 (表 3)

反 応 温 度	N O 転 化 率 (%)	C , H , 転 化 率 (%)	C O 生 成 率 (%)
3 5 0	0	0	0
5 0 0	5 0	4 0	4
5 5 0	7 0	6 5	1 5
6 0 0	4 0	8 5	1 0
7 0 0	0	1 0 0	0

【0052】 CO生成率15%に相当する出口ガス中のCO濃度である450ppmを設定値に定め、設定値以上のCOが生成するように反応温度を制御した結果、反応温度550℃でNO転化率70%が得られた。

【0053】 [実施例4] 10~20メッシュの粒状に整粒した TiO_2 に、所定量の塩化白金酸を含浸した後500℃で2時間焼成し、0.1重量%のPtを担持し

た TiO_2 を得てこれを触媒4とした。実施例1において触媒1を触媒4に代え、他の条件は同様にしてNO除去反応試験を行なった結果を表4に示す。また、該表4の内容をグラフ化したものを図3に示す。

40 【0054】

【表4】

NO 除去反応試験結果 (表 4)

反応温度	NO 転化率 (%)	C, H ₂ 転化率 (%)	CO 生成率 (%)
150	0	0	0
250	52	42	9
300	20	91	0
500	0	100	0

【0055】CO生成率8%に相当する出口ガス中のCO濃度である240ppmを設定値に定め、設定値以上のCOが生成するように反応温度を制御した結果、反応温度245～260℃でNO転化率50%以上が得られた。

【0056】[実施例5] 実施例1において反応ガス中のC₃H₈濃度を、0、300、500、2000ppmに変えてNO除去反応試験を350℃で行なった結果を、表5に示す。また、該表5の内容をグラフ化したものを図4に示す。

NO 除去反応試験結果 (表 5)

	C ₃ H ₈ (ppm)	NO 転化率 (%)	C, H ₂ 転化率 (%)	CO 生成率 (%)
実施例 5	0	0	0	0
	300	32	16	2
	500	45	28	4
	2000	71	47	11

【0059】[実施例6] 実施例1において反応ガス中のC₃H₈を、CH₄とC₃H₈の混合ガスに変えてNO除去反応試験を380℃で行なった。CH₄とC₃H₈の濃度比を変えて測定した結果を表6に示す。CH₄がNO転化に全く寄与していないのは、380℃という温度で

のを図4に示す。

【0057】CO生成率5%に相当する出口ガス中のCO濃度である150ppmを設定値に定め、該設定値(150ppm)以上のCOが生成するようにC₃H₈濃度を制御した。その結果、700ppm以上にC₃H₈濃度を制御することで50%以上のNO転化率が得られた。

【0058】

【表5】

はCH₄が(触媒上で)燃焼しないためと考えられる。従って、温度をさらに上げた条件下においては、異なる結果が得られると思われる。

【0060】

【表6】

NO 除去反応試験結果 (表 6)

	CH ₄ (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	NO 転化率 (%)	CO 生成率 (%)
実施例 6	100	900	85	15
	300	700	78	12
	800	200	51	4
	1000	0	0	0

【0061】上記実施例1から実施例6においては、浄化すべき窒素酸化物としてNOのみを対象とし、他の窒素酸化物(例えば、NO₂)は実験の対象に含めていなかった。しかし、内燃機関から排出された直後の排気ガ

スに含まれている窒素酸化物はその大部分がNOであり、NO₂等は空気中において該NOが変化して生じたものである。従って、上記実施例でも本発明の有効性は十分確認することが可能である。

【0062】[実施例7] 図5に、本発明のNO_x浄化法を実際のエンジンに適用した実施例を説明する。燃料タンク1の燃料は、燃料供給管2を通して内燃機関3に供給される。内燃機関3としては、排気量145ccの単気筒ガソリンエンジンを使用している。また、内燃機関3は、所望の濃度・量の燃料混合気を造りだすための燃料噴射装置30等を備えていることは言うまでもない。該内燃機関3は、分析・制御装置12により制御可能に構成されている。

【0063】内燃機関3から排出される排気ガスを、排気管4を通してNO_x浄化触媒5を格納したNO_x浄化触媒槽5'、燃焼触媒6を格納した燃焼触媒槽6'に導いて浄化した。

【0064】NO_x浄化触媒5には、触媒1（実施例1参照）を400セル/inch²のコーゼライトハニカムにコーティングしたものを、SV=20, 000/hで使用した。触媒コーティング量はハニカム11当たり120gとした。

【0065】燃焼触媒6にはハニカム状のPd担持アルミナ触媒を用いた。なお、該燃焼触媒6が特許請求の範囲において言う炭素化合物除去手段である。

【0066】NO_x浄化触媒5の内部には温度検知端として熱電対8を挿入した。NO_x浄化触媒5の上流側には、酸素濃度検知端9、NO_x濃度検知端10、炭化水素濃度検知端11を設置した。NO_x浄化触媒5の入口及び出口に、CO濃度を検出するCO濃度検知端18, 19を設置した。

【0067】分析・制御装置12は、これら各種検知端より得られた情報を分析し、温度、酸素濃度、NO_x濃度、炭化水素濃度、CO濃度を得る。なお、NO_x濃度の測定には化学発光方式を用い、NOとNO₂の濃度を合わせてNO_x濃度とした。またCO濃度および炭化水素濃度の測定には赤外吸収方式を用いた。

【0068】さらに、分析・制御装置12によって、上記分析結果に基づきリークバルブ14, 16、ポンプ15を制御し、不完全燃焼を引き起こさせた。つまり、分析・制御装置12は、NO_x浄化触媒5による処理前の排気ガス中に炭化水素として含まれている炭素原子の15%以上が、触媒5上でCOに転化するように（つまり、CO生成率が15%以上となるように）、リークバルブ14, 16を調整した。例えば、酸素濃度が0.5%以下となる場合には炭化水素の（不完全）燃焼反応そのものがほとんど生じないため、エアポンプ15を作動させ、リークバルブ16の開度を制御して適量の空気aを排気ガス中に添加した。また、温度を下げる場合にも同様に適量の空気aを添加した。逆に、酸素濃度が高すぎて、炭化水素が完全燃焼してしまう恐れがある場合には、リークバルブ14を開いて適量の炭化水素を添加し、反応が不完全燃焼となるようにした。なお、ここで言うCO生成率（15%という数値）が、特許請求の範

囲において言う”基準値”の一例である。このようなCO生成率の制御がリークバルブ14等だけでは十分に行えないような場合には、内燃機関に供給する混合気の濃度も併せて調整するようにする。

【0069】また、以上の制御とは全く別の観点から、炭化水素濃度検知端11およびNO_x濃度検知端10の検出結果を用いて得られる、NO_x浄化触媒による処理前の排気ガス中に炭化水素として含まれている炭素濃度と、NO_x浄化触媒による処理前の排気ガス中のNO_x濃度との比、つまり、（炭素濃度）／（NO_x濃度）が、1以上3以下となるようにリークバルブ14を制御した。例えば、該濃度比が1よりも小さい場合には、リークバルブ14を開き、適量の燃料を気化させて排気管4に添加した。また、該濃度比が3を越えるような場合には、内燃機関3に供給する混合気を薄くした。このような制御を行ったのは、実験中、NO_xに対しあまりに過剰な炭化水素が存在しても無駄が多く（注：結果的には、NO_x浄化反応に関与すると考えられる吸着種を必要以上に生じさせることになる）、また、逆に、炭化水素が少なすぎればNO_x浄化に関与する吸着種を十分な量だけ生じさせることができないからである。

【0070】なお、このような観点からHC濃度を変更した場合には、CO生成率が上記15%以上となる状態を保つように酸素濃度も併せて調整することは言うまでもない。本発明は、上記数3で定義されるCOの”生成率”ができるだけ高くなるような条件化でNO_x浄化反応を進めることを本質とするものであり、COの”生成量”そのものを問題としているものではない。従って、（炭素濃度）／（NO_x濃度）の比を上述のように（1以上3以下に）制御することは、なんら本発明に反するものではない。

【0071】以上のような制御を行いつつ触媒5, 6による排気ガスを浄化した。その結果、浄化前には酸素濃度5%、NO_x濃度は約1800ppmであった排気ガスが、浄化後には、（定常反応時においては）NO_x濃度約200ppmとなり、ほぼ90%のNO_xが除去できた。また、浄化後の排気ガスEGに含まれるCOは1ppm以下であった。なお、この時点でのNO_x浄化触媒の温度は400℃、排気ガス流量は約500l/minであった。

【0072】[実施例8] 本発明の排気ガス浄化装置を実際のエンジンに適用した例を図8を用いて説明する。基本的には、上記実施例7と同じ構成であるが、本実施例においては、NO_x濃度検知端10、炭化水素濃度検知端11を備えていない。その一方で、エンジン検知端20によって、エンジンの運転状況を検出し、その検出結果を分析・制御装置12'に出力する構成となっている。エンジン検知端20の検出する情報としては、例えば、燃料混合気の空燃比、スロットル開度、エンジン内の圧力等がある。

17

【0073】分析・制御装置12'は、実測することによって得た、内燃機関3の運転状態（あるいは、燃焼状態）と排気ガス組成との関係を示すデータを備えている。また、分析・制御装置12'は、これらのデータと、エンジン検知端20の検出結果とを比較して、その時の排気ガス組成（NO_x濃度、炭化水素濃度等）を推測する機能を備えている。該分析・制御装置12'は、該推測の結果を用いて、実施例7と同様の制御を行う。つまり、NO_x浄化触媒5による処理前の排気ガス中の炭化水素に含まれている炭素原子の15%以上が、触媒5上でCOに転化するようにリークバルブ14、16を調整する。さらに、温度検知端の測定値がNO_x浄化触媒5の耐熱温度に近づいた場合には、リークバルブ16等を作動させて、空気aを、排気ガス中に添加する。あるいは、内燃機関3を制御して混合気の空燃比を調整する。例えば、混合気中の燃料濃度を高めれば、排気管4における炭化水素濃度を高めることができる。また、排気ガス中に炭化水素として含まれている炭素の濃度と、NO_xの濃度との比、つまり、（炭素濃度）／（NO_x濃度）が、1以上3以下となるようにリークバルブ14

【0074】但し、制御の基準となる値（例えば、実施例7ではCO生成率の下限を15%として、制御を行っていた。）は、内燃機関3の仕様、環境規制等の要因に応じて適宜変更する。排気ガス組成を検出するセンサや分析装置（特に、HC濃度を検出するためのセンサおよび分析装置）を実際に装着することが、コスト、信頼性、検出精度等の点で可能であるならば、このような推定機能は必要ない。実施例7の場合と同様に、当該センサ等により排気ガス組成を実測しつつ、リークバルブ14等の制御を行えば良い。

【0075】なお、特許請求の範囲においていう、制御手段、CO生成率検出手段、温度調整手段、酸素濃度調整手段、炭化水素濃度調整手段、炭化水素組成調整手段、混合気供給手段は、上記実施例7、8においては、分析・制御装置12、CO濃度検知端18、19、温度検知端8、酸素濃度検知端9、炭化水素濃度検知端1

18

1、リークバルブ14、16、ポンプ15、内燃機関3の備えた燃料噴射装置等によって実現されている。但し、これらを実現するための手段は上記実施例に示したものに限定されるものでないことは言うまでもない。

【0076】以上説明したとおり本発明によれば、酸素共存下においても、NO_x浄化反応を効率良く進めることができる。また、NO_xを効率良く除去することのできる排気ガス浄化装置、エンジンシステムを提供することができる。

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、燃焼排気ガスに含まれる窒素酸化物を、効率的に除去できる。また、触媒が効率的に作動するように反応条件を制御することが可能である。このため従来の脱硝触媒や三元触媒等が適用できない、ディーゼルエンジンやリーンバーンガソリンエンジン等の排気ガス中の窒素酸化物の浄化に効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明になる方法及び触媒を用いた窒素酸化物除去試験における反応温度とNO、HC転化率、およびCO生成率の関係を示す。

【図2】実施例3の結果を示すグラフである。

【図3】実施例4の結果を示すグラフである。

【図4】実施例5の結果を示すグラフである。

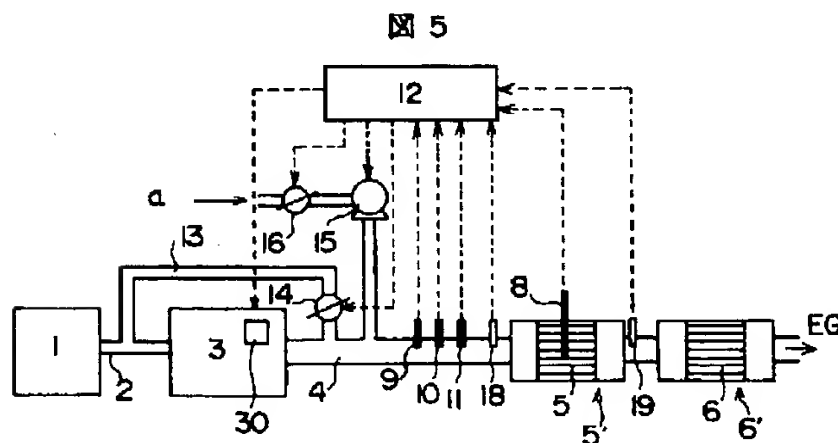
【図5】本発明のNO_x浄化法を適用した排気ガス浄化装置の一例を示す図である。

【図6】本発明のNO_x浄化法を適用した排気ガス浄化装置の一例を示す図である。

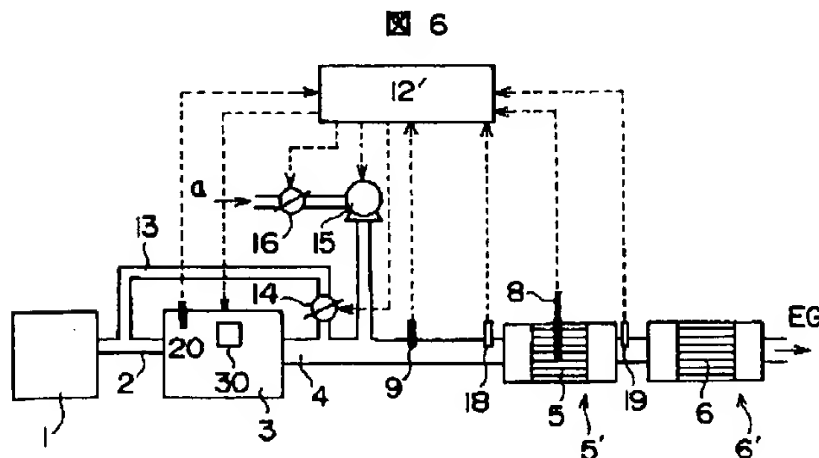
【符号の説明】

1：燃料タンク、2：燃料供給管、3：内燃機関、4：排気管、5：NO_x浄化触媒、6：燃焼触媒、8：温度検知端、9：酸素濃度検知端、10：NO_x濃度検知端、11：炭化水素濃度検知端、12：分析・制御装置、13：燃料供給管、14：リークバルブ、15：エアポンプ、16：リークバルブ、18：触媒層入口CO濃度検知端、19：触媒層出口CO濃度検知端、a：空気、EG：浄化後の排気ガス、

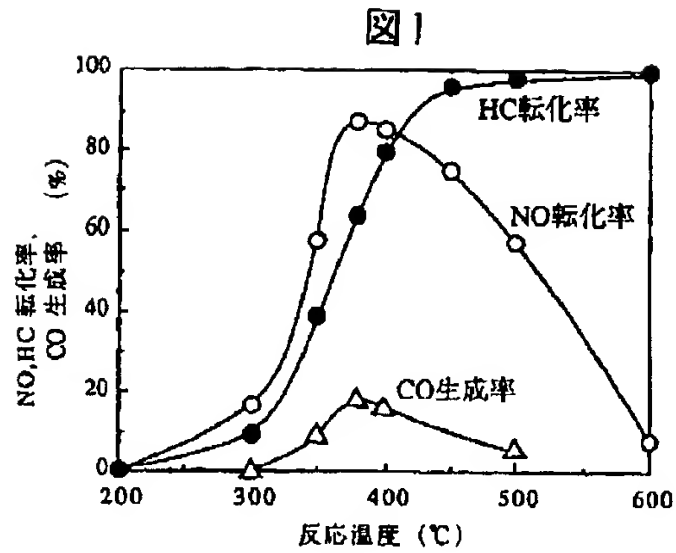
【図5】



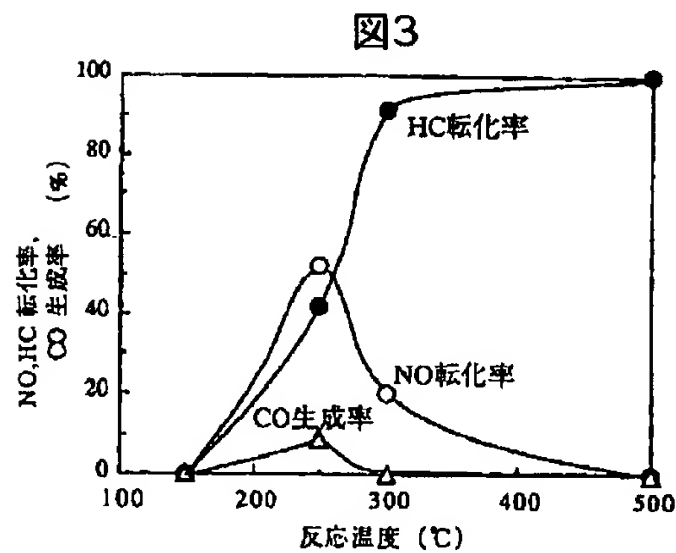
【図6】



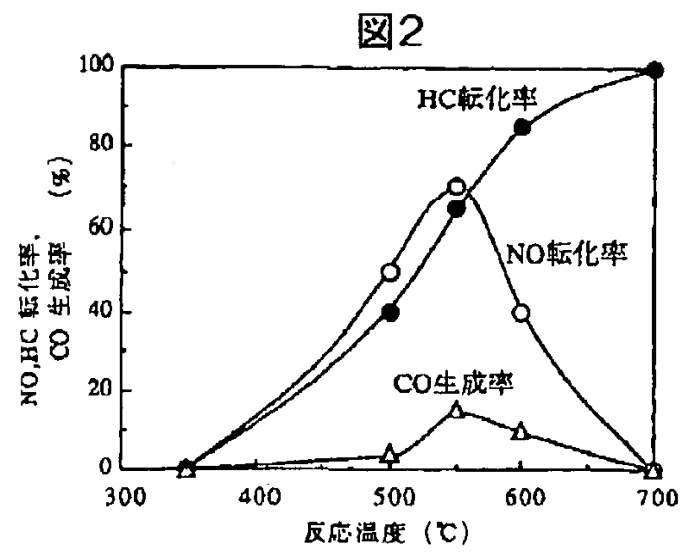
【図1】



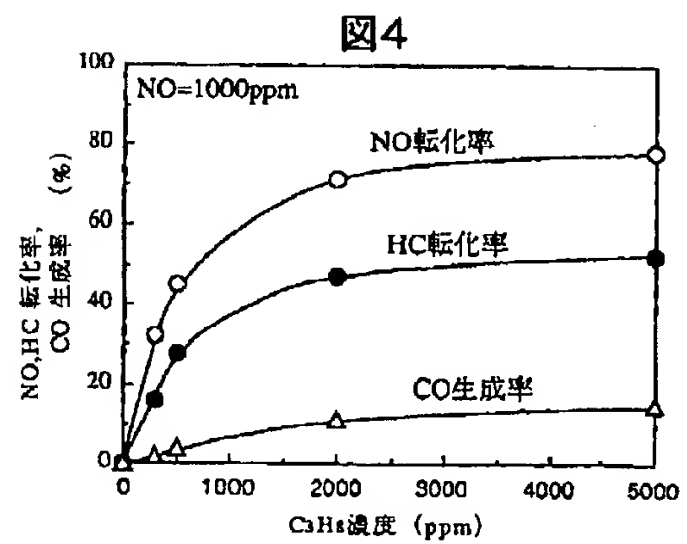
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 山下 寿生
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 宮寺 博
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内